

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322225

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 51/06

(21)Application number : 05-112902

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 14.05.1993

(72)Inventor : MORIGA TOSHINORI
KOJIMA SHUNJI
KOBAYASHI SEISHICHI

(54) PLASTISOL COMPOSITION OF EXCELLENT POT LIFE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an acrylic-resin-based plastisol composition which can keep excellent flow necessary for coating, molding, etc., even when stored long, can show excellent gelation properties when heated, and can give a gel-like molding of excellent mechanical properties.

CONSTITUTION: The composition contains acrylic resin particles each of which consists of a core comprising a resin component mainly consisting of (meth) acrylic acid ester units and a shell comprising a resin component comprising repeating units derived from a monomer having a polar group selected from the group consisting of an acid group, a group of its salt, a hydroxyl group and an ether group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.06.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

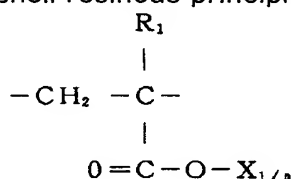
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A plastisol constituent excellent in pot life characterized by consisting of shell of a resinous principle which has a polar-group content monomeric unit chosen from a group which consists of a core of a resinous principle to which said acrylic resin particle makes an acrylic ester (meta) unit a subject , an acid radical and a radical of that salt , a hydroxyl group , and a ether group in a plastisol constituent which consists of an acrylic resin particle distributed in a plasticizer for acrylic resin , and this plasticizer .

[Claim 2] A plastisol constituent according to claim 1 which is what contains a polar group chosen from a group to which said acrylic resin particle changes from an acid radical, a radical of the salt, a hydroxyl group, and a ether group by per [2] particle weight thru/or 330 millimols / concentration of 100g.

[Claim 3] A shell resinous principle of said acrylic resin particle is a formula. [Formula 1]



The inside of a formula, and R1 It is a hydrogen atom or a with a carbon number of four or less alkyl group, X is a hydrogen atom or a cation, and n is the valence of a cation. The plastisol constituent according to claim 1 which consists of the acrylic resin which comes out and has the unit expressed.

[Claim 4] A plastisol constituent according to claim 1 with which BF value of an acrylic resin particle consists of an acrylic resin particle in the range of $2 < BF < 200$ when a value which multiplied the number of carboxylic-acid millimols per 100g of resin by particle diameter (micrometer number) is set to BF.

[Claim 5] A plastisol constituent according to claim 1 whose plasticizer for the Lords contained in 60% of the weight or more of an amount in a plasticizer is a plasticizer which whose molecular weight is 220 thru/or 420 and moreover has a solubility characteristic (SP value) in the range of 7.9 thru/or 10.0.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the plastisol constituent excellent in pot life, more, even if it faces prolonged conservation, the outstanding fluidity required for spreading, shaping, etc. is maintained by details, and this invention relates to the plastisol constituent of an acrylic resin system in which the gelation engine performance which was excellent on the occasion of heating on the other hand is shown.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has not containing vaporization components, such as having the outstanding fluidity as the gasket used for seal of a container lid etc., a liner, etc., and a solvent, gelling with heating and becoming the moldings of a predetermined configuration, moderate flexibility, and cushioning properties, the plastisol constituent is used widely.

[0003] Although this plastisol makes the plasticizer of a liquid a dispersion medium, this is made to distribute the resin particle of emulsion size or suspension size and this distributed condition is maintained at a room temperature, at an elevated temperature, a resin particle absorbs a plasticizer and coalesce and plasticization of a resin particle are performed. As resin, although the homopolymer and copolymer of a vinyl chloride have been used widely, in order to prevent bleedoff into the atmospheric air of a hydrogen chloride on the occasion of incineration, using the plastisol of acrylic resin is also already proposed.

[0004] For example, in JP,56-26263,B, the particle of the surface active agent non-** acrylic polymer of the single phase containing at least 60% of the weight of alkyl acrylate or a methacrylate unit or a copolymer is include, it **, and the polymer or copolymer is nonvolatile at a room temperature, and the heat fusion nature acrylic resin plastisol characterize by surface active agent non-***** which includes the compatibility liquid plasticizer which is not the monomer which has the same chemical structure as the monomer of said polymer or a copolymer distribute is indicate.

[0005] Moreover, it sets to the plastisol which uses the methyl-methacrylate copolymer, the organic plasticizer, and bulking agent of quantitative ratios 10:3-1:10 as the base at JP,62-3868,B. A copolymer is an emulsion polymerization object which consisted of a plasticizer of quantitative ratios 3:1-1:3, a nuclear material of compatibility, and a plasticizer and the duricrust matter of non-compatibility. In this case a nuclear material (A) the inside of an alkyl group -- a carbon atomic number -- the inside of the acrylic-acid alkyl ester which has 3 even if few, and/or an alkyl group -- a carbon atomic number -- by the alkyl methacrylate ester which has 2 and/or 15 - 100 % of the weight of styrol, and the case, even if few ** (B) up to a methyl acrylate or a methyl methacrylate, and 85 % of the weight of ethyl acrylates -- and (C) It is constituted. others -- up to 20 % of the weight of other monomers in which a radical polymerization is possible -- since -- The plastisol which uses as the base the methyl-methacrylate copolymer characterized by the duricrust matter being a copolymer with which the gay polymer of a methyl methacrylate or at least 80 % of the weight were constituted after this, and which has the glass transition temperature of 50 degrees C or more is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is a difficulty that it is inferior to pot life as compared with the plastisol constituent of a vinyl-chloride-resin system, and the well-known acrylic plastisol seen by the former proposal has the defect that a fluidity does not fall during conservation and gelation engine performance sufficient after conservation is not obtained.

[0007] Moreover, since a core particle is limited to the gay polymer and copolymer of the acrylic ester which has a long-chain alkyl group (meta) while the plasticizer which can be used is restricted to specific plasticizers, such as a plasticizer which is not made to swell a methyl-methacrylate polymer, especially a dioctyl phthalate (DOP), the plastisol seen by the latter proposal has the defect that the mechanical property of the gelation moldings obtained tends to become imperfection.

[0008] Therefore, even if it faces prolonged conservation, the outstanding fluidity required for spreading, shaping, etc. is maintained, and the object of this invention shows the gelation engine performance which was excellent on the occasion of heating on the other hand, and is to offer the plastisol constituent of the acrylic resin system which is moreover excellent also in the mechanical property of a gelation Plastic solid.

[0009]

[Means for Solving the Problem] A plastisol constituent excellent in pot life characterized by to consist of shell of a resinous principle which has a polar-group content monomeric unit chosen from a group which consists of a core of a resinous principle to which said acrylic resin particle makes an acrylic ester (meta) unit a subject , an acid radical and a radical of the salt , a hydroxyl group , and a ether group in a plastisol constituent which consists of an acrylic resin particle distributed in a plasticizer for acrylic resin and a plasticizer according to this invention is offered .

[0010] It is desirable that it is what contains a polar group chosen from a group to which the above-mentioned acrylic resin particle changes from an acid radical, a radical of the salt, a hydroxyl group, and a ether group by per [2] particle weight thru/or 330 millimols / concentration of 100g.

[0011] Moreover, in a plastisol constituent of this invention, it is desirable that a plasticizer for the Lords contained in 60% of the weight or more of an amount in a plasticizer is a plasticizer which a solubility characteristic (SP value) has in the range of 7.9 thru/or 10.0 in respect of gelation engine performance.

[0012]

[Function] In this invention, it is the remarkable feature to use the particle of the acrylic resin which consists of the shell of the resinous principle which has the polar-group content monomeric unit chosen from the group which consists of the core of the resinous principle which makes an acrylic ester (meta) unit a subject, an acid radical and the radical of the salt, a hydroxyl group, and a ether group as an acrylic resin particle distributed in a plasticizer.

[0013] The core of the resinous principle which makes an acrylic ester (meta) unit a subject dissolves with a plasticizer at the time of heating, the good gelation engine performance is given, and on the other hand, the shell of the resinous principle containing a polar-group content monomeric unit prevents that acrylic resin and a plasticizer dissolve at the time of conservation at a room temperature, and makes pot life extend in this acrylic resin in this invention.

[0014] Please refer to the graph (drawing 2) which shows the lapsed days of an acrylic resin plastisol, and the relation of viscosity to the table 3 and 4 lists of an example which are mentioned later. Although the days of pot life are only about only two days, if the shell of resin including a polar-group content monomeric unit is made to form in the front face of the core of the resin of this (meta) acrylic ester unit when the front face of acrylic resin is formed like the center of a particle by the resin which makes an acrylic ester (meta) unit a subject, the days of pot life will be extended by 20 days or more especially on 28 or more. And this acrylic resin forms the moldings which was easily excellent in tough nature, when it is heated by the temperature of about 150 degrees C, in spite of forming the shell of resin including a polar-group content monomeric unit in the front face.

[0015] Generally, the solubility characteristic (Solubility Parameter, SP value) is widely used as a rule of thumb for evaluating the compatibility of the matter. This SP value is a volume on

J.BRANDRUP grade. Polymer Handbook (1967) It is the 1-/square value of cohesive energy density, the degree of the hydrogen bond of the matter is expressed, and if the degree of hydrogen bond is large, a large value will be taken as defined as Chapter 4. In the case of polyethylene, it is as an example. In the case of 8.0(cal/cm³)^{1/2}, and the strong polyacrylonitrile of hydrogen bond It is 15.4(cal/cm³)^{1/2}.

[0016] 7.8(cal/cm³)^{1/2}, and the hydrogen bond nature of SP value of vinyl chloride monomer are whenever [middle]. The thing without hydrogen bond nature is SP value about compatibility with the low-molecular-weight object (plasticizer) of a polyvinyl chloride (PVC). It is the range of 8.5-11.1, and the thing of whenever [middle / of hydrogen bond nature] is SP value. Dissolving in 7.8-9.9 is known. With the strong thing of hydrogen bond nature, it does not dissolve at all.

[0017] On the other hand, 8.8(cal/cm³)^{1/2}, and the hydrogen bond nature of SP value of a methyl-methacrylate (MMA) monomer are whenever [middle]. Dissolving the thing of whenever [middle / of hydrogen bond nature] in SPs' 8.5-13.3 range is known about the compatibility of a polymethyl methacrylate (PMMA) and a low-molecular-weight object (plasticizer) in the range of a thing without hydrogen bond nature, and SPs 8.9-12.7. With the strong thing of hydrogen bond nature, it does not dissolve at all.

[0018] SP value of a plasticizer, molecular weight, and compatibility (Ox) with PVC and PMMA are shown in the following table 1. Although used as a plasticizer, all hydrogen bond nature is whenever [middle]. From this table A, as a plasticizer for acrylic resin, molecular weight is comparatively small and it is understood that the comparatively large thing of SP value is suitable.

[0019]

[A table 1]

可塑剤	SP値	分子量	PVC	PMMA
DIDP	7. 2	4 4 7	—	×
DOP	7. 9	3 9 1	○	×
DOS	8. 6	4 2 7	○	—
DOA	8. 7	3 7 1	○	×
BBP	約9	3 1 2	○	○
BPBG	約9	3 3 6	○	○
DBP	9. 3	2 7 8	○	○
DEP	1 0. 0	2 2 2	○	○

[0020] The plasticizer which dissolves with PMMA and can form an elastomer easily by heat treatment has comparatively small molecular weight, therefore it is easy to permeate into a PMMA particle also in ordinary temperature. A plasticizer permeates into a particle, and since a particle swells, storage stability worsens. Moreover, when SP value also combines PVC with DBP and DEP with molecular weight it is large and small, remarkably, storage stability is bad and it is known that it cannot be used.

[0021] The plastisol of PMMA has [as other reasons nil why pot life is short / PVC] the small specific gravity of PMMA as compared with the plastisol of PVC, and it is mentioned that it is easy to allow encroachment of a plasticizer.

Specific gravity of PVC ... 1.4 g/cc PMMA ... 1.2 g/cc [0022] If the alkyl chain of methacrylic ester is enlarged, it is known that a plasticizer with small SP value will come to dissolve.

Although it is ending if the problem of pot life is a problem of only the molecular weight of a plasticizer then, if the alkyl chain is enlarged, since specific gravity will become small, an effect will be offset. It considers enlarging the specific gravity of PMMA from PMMA being a category with big specific gravity in the vinyl system polymer in which an emulsion polymerization is possible, and technical difficulty is predicted.

[0023] It succeeds in raising the pot life of a plastisol with the easy means of making the shell of

the resin which has the polar-group content monomeric unit chosen from the group which changes from an acid radical, the radical of the salt, a hydroxyl group, and a ether group to the front face of the core of the resin which makes an acrylic ester (meta) unit a subject form, while the difficulty mentioned above is predicted according to this invention.

[0024] It is desirable to contain the polar group chosen from the group to which an acrylic resin particle changes from an acid radical, the radical of the salt, a hydroxyl group, and a ether group in this invention by per [2] particle weight thru/or 330 millimols / concentration of 100g. If the concentration of a polar group is less than the above-mentioned range as shown in the table 3 mentioned later, it will come to fall as compared with the thing of above-mentioned [pot life] within the limits, and if the concentration of a polar group exceeds the above-mentioned range on the other hand, the gelation engine performance will come to fall as compared with the thing of above-mentioned within the limits.

[0025]

[Best Mode of Carrying Out the Invention] This acrylic resin particle 1 consists of shell 3 of the resin which has the polar-group content monomeric unit chosen from the group which consists of the core 2 of the resin which makes an acrylic ester (meta) unit a subject, the acid radical formed in that front face and the radical of that salt, a hydroxyl group, and a ether group in drawing 1 for explaining the structure of the acrylic resin particle used for the plastisol of this invention. Although a core 2 is manufactured by an emulsion polymerization, a seed polymerization, a suspension polymerization, or ununiformity solution polymerization of the monomer which makes acrylic ester (meta) a subject etc., shell 3 may be separately formed, even if it is formed in one of the polymerization at these polymerization processes.

[0026] As ester of the acrylic acid which serves as a subject of a [acrylic resin] core formation resinous principle, or a methacrylic acid, there are a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) isopropyl, acrylic-acid (meta) n-butyl, isobutyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) n-amyl, acrylic-acid (meta) isoamyl, acrylic-acid (meta) n-hexyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) n-octyl, etc., for example. However, the above-mentioned acrylic acid (meta) shows an acrylic acid or a methacrylic acid. Even if the above-mentioned (meta) acrylic ester is independent, it can be used also in combination, and a copolymer with other monomers is sufficient as it. Suitable ester is a methyl methacrylate.

[0027] As other comonomers by which copolymerization is carried out with these monomers, styrene, vinyltoluene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl acetate, metaglycidyl acrylate (meta) ester, acrylic-acid (meta) hydroxy propyl ester, acrylic-acid (meta) hydroxyethyl ester, acrylamide (meta), acrylic-acid (meta) aminoethyl ester, etc. can be mentioned.

[0028] The content of the acrylic ester (meta) unit in a core resinous principle is the point of pot life and a mechanical property, and it is desirable for especially 70 % of the weight or more to exist 50% of the weight or more per core resinous principle.

[0029]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is explanatory drawing for explaining the structure of the acrylic resin particle used for the plastisol of this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows the lapsed days of an acrylic resin plastisol, and the relation of viscosity.

[Description of Notations]

1 Acrylic Resin Particle

2 Core of Acrylic Resin

3 Shell of Polar-Group Content Resin

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

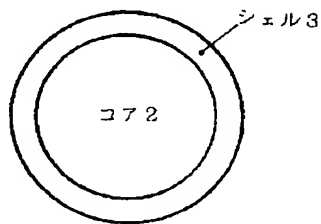
2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

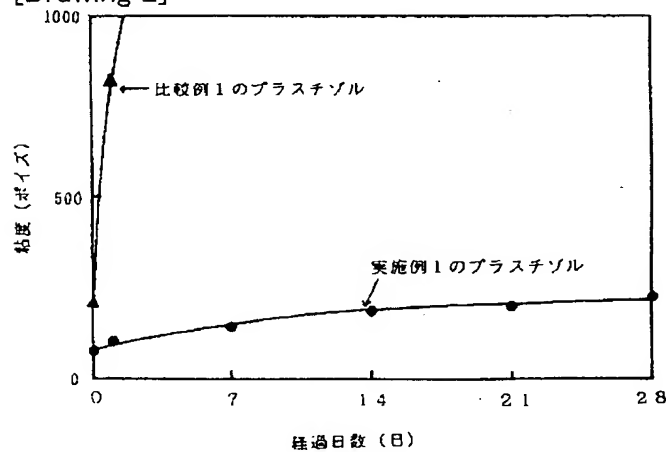
DRAWINGS

[Drawing 1]

アクリル系樹脂粒子 1



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322225

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 L 51/06

識別記号

L K T

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-112902

(22) 出願日 平成5年(1993)5月14日

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 森賀 俊典

東京都品川区南大井6-18-1-1331

(72) 発明者 小島 瞬治

神奈川県横須賀市ハイランド4-22-16

(72) 発明者 小林 誠七

神奈川県横浜市栄区犬山町52-8

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

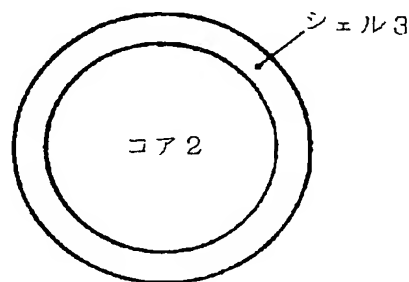
(54) 【発明の名称】 ポットライフに優れたプラスチック組成物

(57) 【要約】

【目的】 長期間の保存に際しても塗布、成形等に必要
な優れた流動性が維持され、一方加熱に際しては優れた
ゲル化性能を示し、しかもゲル化成形体の機械的特性に
も優れているアクリル樹脂系のプラスチック組成物を提
供する。

【構成】 アクリル系樹脂粒子が(メタ)アクリル酸エ
ステル単位を主体とする樹脂成分のコアと、酸基、その
塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた
極性基含有モノマー単位を有する樹脂成分のシェルと
から成るポットライフに優れたプラスチック組成物。

アクリル系樹脂粒子 1



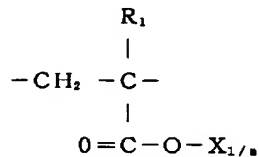
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系樹脂用可塑剤とこの可塑剤中に分散したアクリル系樹脂粒子とから成るプラスチゾル組成物において、前記アクリル系樹脂粒子が（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアと、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂成分のシェルとから成ることを特徴とするポットライフに優れたプラスチゾル組成物。

【請求項2】 前記アクリル系樹脂粒子が酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基を粒子重量当たり2乃至330ミリモル/100gの濃度で含有するものである請求項1記載のプラスチゾル組成物。

【請求項3】 前記アクリル系樹脂粒子のシェル樹脂成分が、式

【化1】



式中、 R_1 は水素原子または炭素数4以下のアルキル基であり、 X は水素原子またはカチオンであり、 n はカチオンの価数である。で表わされる単位を有するアクリル樹脂から成る請求項1記載のプラスチゾル組成物。

【請求項4】 樹脂100g当たりのカルボン酸ミリモル数に粒子径（ μ m数）を乗じた値をBFとしたとき、アクリル系樹脂粒子のBF値が、 $2 < BF < 200$ の範囲にあるアクリル系樹脂粒子からなる請求項1記載のプラスチゾル組成物。

【請求項5】 可塑剤中に60重量%以上の量で含有される主用可塑剤が分子量が220乃至420で、しかも溶解度指数（SP値）が7.9乃至10.0の範囲にある可塑剤である請求項1記載のプラスチゾル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポットライフに優れたプラスチゾル組成物に関するもので、より詳細には、長期間の保存に際しても塗布、成形等に必要の優れた流動性が維持され、一方加熱に際しては優れたゲル化性能を示すアクリル樹脂系のプラスチゾル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 容器蓋等の密封に用いるガスケット、ライナー等としては、優れた流動性を有すること、溶剤等の揮散成分を含有しないこと、加熱によりゲル化して所定形状の成形物になること、適度の柔軟性及びクッション性を有すること等から、プラスチゾル組成物が広く使用されている。

【0003】 このプラスチゾルは、液体の可塑剤を分散

媒とし、これにエマルジョンサイズ或いはサスペンションサイズの樹脂粒子を分散させたものであり、室温ではこの分散状態が維持されるが、高温では樹脂粒子が可塑剤を吸収して、樹脂粒子の合体及び可塑化が行われるものである。樹脂としては、塩化ビニルのホモポリマーやコポリマーが広く使用されてきたが、焼却に際して、塩化水素の大気中への放出を防止するため、アクリル系樹脂のプラスチゾルを用いることも既に提案されている。

【0004】 例えば、特公昭56-26263号公報には、少くとも60重量%のアルキルアクリレートまたはメタクリレート単位を含有する単相の表面活性剤不含アクリル重合体または共重合体の粒子を包含しており、而してその重合体または共重合体が室温で不揮発性でありそして前記重合体または共重合体の単量体と同一化学構造を有する単量体ではない相容性液体可塑剤を包含する表面活性剤不含媒体に分散されていることを特徴とする熱合着性アクリル樹脂プラスチゾルが記載されている。

【0005】 また、特公昭62-3868号公報には、量比10:3～1:10のメタクリル酸メチル共重合体と有機可塑剤ならびに充填剤をベースとするプラスチゾルにおいて、共重合体は量比3:1～1:3の可塑剤と相溶性の核物質及び可塑剤と非相溶性の皮殻物質から構成されたエマルジョン重合体であり、この際に核物質は、(A) アルキル基中に炭素原子数少なくとも3を有するアクリル酸アルキルエステル及び／又はアルキル基中に炭素原子数少なくとも2を有するメタクリル酸アルキルエステル及び／又はスチロール15～100重量%及び場合によっては(B) アクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル85重量%まで及び(C) 他のラジカル重合可能な他の単量体20重量%までから構成されていて、皮殻物質はメタクリル酸メチルのホモ重合体もしくは少なくとも80重量%がこれから構成された、50℃以上のガラス転移温度を有する共重合体であることを特徴とする、メタクリル酸メチル共重合体をベースとするプラスチゾルが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、前者の提案にみられる公知のアクリル系プラスチゾルは、塩化ビニル樹脂系のプラスチゾル組成物に比してポットライフに劣るのが難点であり、保存中に流動性が低下したり、また保存後には十分なゲル化性能が得られないという欠点がある。

【0007】 また後者の提案にみられるプラスチゾル

は、使用できる可塑剤がメタクリル酸メチル重合体を膨潤させない可塑剤、特にフタル酸ジオクチル（DOP）等の特定の可塑剤に制限されると共に、コア粒子が長鎖アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルのホモ重合体や共重合体に限定されるため、得られるゲル化成形物の機械的特性が不十分になり易いという欠点があ

る。

【0008】従って、本発明の目的は、長期間の保存に際しても塗布、成形等に必要な優れた流動性が維持され、一方加熱に際しては優れたゲル化性能を示し、しかもゲル化成形体の機械的特性にも優れているアクリル樹脂系のプラスチゾル組成物を提供するにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、アクリル系樹脂用可塑剤と可塑剤中に分散したアクリル系樹脂粒子とから成るプラスチゾル組成物において、前記アクリル系樹脂粒子が（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアと、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂成分のシェルとから成ることを特徴とするポットライフに優れたプラスチゾル組成物が提供される。

【0010】上記アクリル系樹脂粒子が酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基を粒子重量当たり2乃至330ミリモル/100gの濃度で含有するものであることが好ましい。

【0011】また、本発明のプラスチゾル組成物においては、可塑剤中に60重量%以上の量で含有される主用可塑剤が溶解度指数（SP値）が7.9乃至10.0の範囲にある可塑剤であることがゲル化性能の点で好ましい。

【0012】

【作用】本発明では、可塑剤中に分散させるアクリル系樹脂粒子として、（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアと、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂成分のシェルとから成るアクリル系樹脂の粒子を用いることが顕著な特徴である。

【0013】本発明において、このアクリル系樹脂において、（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアは、加熱時に可塑剤と相溶して良好なゲル化性能を与え、一方、極性基含有モノマー単位を含有する樹脂成分のシェルは、室温での保存時においてアクリル系樹脂と可塑剤とが相溶するのを防止して、ポットライフを延長せしめる。

【0014】後述する実施例の表3及び4並びにアクリル系樹脂プラスチゾルの経過日数と粘度の関係を示すグラフ（図2）を参照されたい。アクリル系樹脂の表面が、粒子の中心と同様に、（メタ）アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂で形成されている場合には、ポッ

トライフの日数はわずか二日程度にすぎないが、この（メタ）アクリル酸エステル単位の樹脂のコアの表面に、極性基含有モノマー単位を含む樹脂のシェルを形成させると、ポットライフの日数が20日以上、特に28日以上に延長されるのである。しかも、このアクリル系樹脂は、表面に極性基含有モノマー単位を含む樹脂のシェルが形成されているにもかかわらず、150℃程度の温度に加熱されたとき、容易に強靱性に優れた成形物を形成する。

10 【0015】一般に、物質の相溶性を評価するための目安として、溶解度指数（Solubility Parameter, SP値）が広く使用されている。このSP値とは、J. BRANDRUP等編 Polymer Handbook（1967年）第4章に定義されているように、凝集エネルギー密度の $1/2$ 乗値であり、物質の水素結合の程度を表しており、水素結合の程度が大きいと、大きい値を取る。例として、ポリエチレンの場合 $8.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、また水素結合の強いポリアクリロニトリルの場合 $15.4 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。

20 【0016】塩ビモノマーのSP値は $7.8 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、水素結合性は中程度である。ポリ塩化ビニル（PVC）の低分子量物（可塑剤）との相溶性に関して、水素結合性のないものとはSP値 $8.5 \sim 11.1$ の範囲で、水素結合性の中程度のものとはSP値 $7.8 \sim 9.9$ の範囲で相溶することが知られている。水素結合性の強いものとは一切相溶しない。

30 【0017】一方、メタクリル酸メチル（MMA）モノマーのSP値は $8.8 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、水素結合性は中程度である。ポリメタクリル酸メチル（PMMA）と低分子量物（可塑剤）との相溶性に関して、水素結合性のないものとSP $8.9 \sim 12.7$ の範囲で、水素結合性の中程度のものとはSP $8.5 \sim 13.3$ の範囲で相溶することが知られている。水素結合性の強いものとは一切相溶しない。

40 【0018】以下の表1に可塑剤のSP値、分子量、PVCおよびPMMAとの相溶性（○×）を示す。可塑剤として用いられるものの水素結合性は全て中程度である。この表Aから、アクリル系樹脂用可塑剤としては、分子量が比較的小さく、SP値の比較的大きいものが適していることが了解される。

【0019】

【表1】

可塑剤	SP値	分子量	PVC	PMMA
DIDP	7.2	447	—	×
DOP	7.9	391	○	×
DOS	8.6	427	○	—
DOA	8.7	371	○	×
BBP	約9	312	○	○
BPBG	約9	336	○	○
DBP	9.3	278	○	○
DEP	10.0	222	○	○

【0020】PMMAと相溶し、熱処理によって容易にエラストマーを形成できる可塑剤は、分子量が比較的小さく、そのため、常温においてもPMMA粒子中に浸入し易い。可塑剤が粒子中に浸入し、粒子が膨潤するため貯蔵安定性が悪くなる。また、PVCでも、SP値が大きく分子量の小さいDBPやDEPと組み合わせた場合、著しく貯蔵安定性が悪く、使用できないことが知られている。

【0021】PMMAのプラスチゾルがPVCのプラスチゾルに比してポットライフの短い他の理由として、PVCに比べ、PMMAの比重が小さく、可塑剤の浸入を許し易いことが挙げられる。

PVCの比重・・・1.4 g/cc

PMMA・・・1.2 g/cc

【0022】メタクリル酸エステルアルキル鎖を大きくしていくと、SP値の小さな可塑剤とも相溶するようになることが知られている。ポットライフの問題が可塑剤の分子量だけの問題であれば、それで済むことであるが、アルキル鎖を大きくしていくと、比重が小さくなるので、効果が相殺されることになる。PMMAの比重を大きくすることは、PMMAが乳化重合可能なビニル系ポリマー中で比重の大きな部類であることから考えて技術的な困難性が予測される。

【0023】本発明によれば、上述した困難が予測される中で、(メタ)アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂のコアの表面に、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂のシェルを形成させるという簡単な手段で、プラスチゾルのポットライフを向上させることに成功したものである。

【0024】本発明では、アクリル系樹脂粒子が酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基を粒子重量当たり2乃至330ミリモル/100gの濃度で含有することが望ましい。後述する表3に示すとおり、極性基の濃度が上記範囲を下回ると、ポットライフが上記範囲内のものに比して低下するようになり、一方極性基の濃度が上記範囲を上回ると、ゲル化性能が上記範囲内のものに比して低下するようになる。

【0025】

【発明の好適態様】本発明のプラスチゾルに用いるアクリル系樹脂粒子の構造を説明するための図1において、このアクリル系樹脂粒子1は、(メタ)アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂のコア2と、その表面に形成された、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂のシェル3とからなる。コア2は(メタ)アクリル酸エステルを主体とする単量体の乳化重合、シード重合、懸濁重合或いは不均一溶液重合等で製造されるが、シェル3はこれらの重合工程で一体に重合により形成されていても、或いは別個に形成されていてもよい。

【0026】[アクリル系樹脂]コア形成樹脂成分の主体となるアクリル酸やメタクリル酸のエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチルなどがある。ただし上記の(メタ)アクリル酸とはアクリル酸もしくはメタクリル酸を示す。上記(メタ)アクリル酸エステルは単独でも組み合わせでも使用でき、また他の単量体との共重合体でもよい。好適なエステルはメタクリル酸メチルである。

【0027】これらの単量体と共に共重合される他の共単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸アミノエチルエステル等を挙げることができる。

【0028】コア樹脂成分中における(メタ)アクリル酸エステル単位の含有量は、ポットライフ及び機械的特性の点で、コア樹脂成分当たり50重量%以上、特に70重量%以上存在するのが望ましい。

【0029】シェル形成樹脂成分中に存在する極性基

含有モノマー単位は酸基、その塩の基、水酸基またはエーテル基を有するものであり、これらは単独重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体の形で存在することができる。

【0030】シェル形成樹脂成分とコア形成樹脂成分との間には、化学結合を生じていてもよく、また物理的な結合であってもよい。安定性の点では、シェル形成樹脂成分とコア形成樹脂成分とが、グラフト共重合、ブロック共重合等により化学結合しているか或いは少なくとも重合体鎖相互の分子の絡み合いを生じていることが好ましい。

【0031】シェル形成樹脂成分中の酸基含有モノマー単位としては、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸或いはその塩のようなアニオン性を有するモノマー単位であり、具体的には次のものが挙げられる。

エチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等。

スルホン酸基を有するモノマー；例えばスチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、アクリル-2-エチルスルホン酸、メタクリル-2-エチルスルホン酸等。

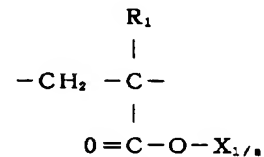
【0032】これらの酸基含有モノマー単位は、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の金属塩類や、アンモニウム塩、アミン塩等の形で存在していてもよい。

【0033】水酸基含有モノマー単位としては、ビニルアルコール、アリルアルコール等が挙げられる。

【0034】シェル形成樹脂成分中に含有される共単量体としては、コア樹脂成分について例示した単量体、特にアクリル系単量体が使用される。

【0035】シェル形成樹脂成分が別途に合成された樹脂である場合、この樹脂としては、上記極性基含有モノマーのホモポリマーやコポリマーの他に、一般に水溶性高分子と言われている樹脂、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ビニルメチルエーテル/無水マイレン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸塩共重合体、アクリルアミド/メチレンビスアクリルアミド共重合体部分ケン化物、酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体ケン化物、ポリオキシエチレン化合物、ポリスチレンスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びゼラチン、変性カゼイン、変性デンプン、アルギン酸ソーダ、トラカントゴム等を用いることもできる。

【0036】アクリル系樹脂粒子中におけるシェル形成用樹脂成分の割合は、上述した酸基、その塩の基、水酸基またはエーテル基から成る群より選ばれた極性基が、粒子重量当たり2乃至330ミリモル/100g、特に3.5乃至220ミリモル/100gの濃度で含有されるものであればよい。好適なアクリル系樹脂粒子のシェル樹脂成分は、アニオン性基、特に式「化1」



式中、 R_1 は水素原子または炭素数4以下のアルキル基であり、 X は水素原子またはカチオンであり、 n はカチオンの価数である。で表わされる単位を有するアクリル樹脂から成る。

【0037】シェル形成用樹脂成分中の極性基含有モノマー単位の含有割合が高ければ、シェル形成用樹脂成分の厚み、即ち粒子全体当たりの割合を少なくし得るので、ゲル化性能に対する極性基の悪影響が少なくなる。この意味で、シェル形成用樹脂成分は、極性基含有モノマーのホモポリマー乃至ホモポリマーブロックからなっていることが望ましく、コポリマー乃至コポリマーブロックの場合には、極性基含有モノマー単位の含有量は、10重量%以上、特に30重量%以上であることが好ましい。

【0038】アクリル系樹脂粒子の内、少なくともコア形成樹脂成分は、強靱なフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、一般に10万以上、特に20万以上の分子量を有していることが望ましい。また、アクリル系樹脂粒子は、中心粒径（メジアン径）が0.1～20 μm 、特に0.3乃至10 μm の範囲にあるのがよい。樹脂100g当たりのカルボン酸ミリモル数に粒子径（ μm 数）を乗じた値を用いることで、粒子径とは無関係に、ポットライフとゲル化性能のバランスのとれたプラスチックを提供するために有用な樹脂粒子の条件が規定できることを見いだした。樹脂100g当たりのカルボン酸ミリモル数に粒子径（ μm 数）を乗じた値をBFと表示すると、ポットライフ及びゲル化性能に優れたプラスチックを得るためには、樹脂粒子のBFを、好ましくは $2 < BF < 200$ の範囲、より好ましくは、 $7 < BF < 150$ の範囲に調整することが非常によい結果を与える。

【0039】〔アクリル系樹脂の製造〕本発明に用いるアクリル系樹脂粒子は、（メタ）アクリル酸エステルを主体とする単量体を乳化重合、懸濁重合、不均一溶液重合、シード重合等で重合してコアを製造し、次いでシェルを形成する。コア粒子の製造は、一般に、上記各成分を油相として水中に乳化乃至懸濁させ、重合開始剤の存

在下に、乳化重合或いは懸濁重合により行う。水性媒体は、上記単量体成分の総量に対して0.6乃至4重量倍、特に1乃至2.3重量倍の量で用いるのがよい。

【0040】乳化重合では、界面活性剤、特にアニオン系界面活性剤或いはノニオン系界面活性剤により、水中へのモノマーの分散粒子サイズを、エマルジョン粒子サイズ、一般に0.05乃至0.2 μ mに制御して、重合を行う。界面活性剤の使用量は、単量体成分の100重量部に対して0乃至5重量部であるのが適当である。

【0041】懸濁重合に際しては、通常の懸濁安定剤を使用して、その分散相の粒径を1乃至20 μ mの範囲に調節するのがよい。懸濁安定剤としては、水溶性高分子、難水溶性の粉末無機化合物、界面活性剤等の従来公知のものがあげられる。水溶性高分子としては、例えばゼラチン、トラガカントゴム、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩などがあげられる。また、無機化合物としては、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、ベントナイト、ケンソウ土、粘土等があげられる。懸濁安定剤の使用量は、通常、懸濁粒子の100重量部に対して0.1乃至5重量部であるのが適当である。

【0042】上記乳化乃至懸濁重合法における油相の乳化乃至懸濁は、通常の低及び中剪断攪拌機によっても、また、ホモミキサー、ホモジナイザーなどの高剪断攪拌機によって行われ、コア粒子を目的に応じた粒径に調整することができる。

【0043】重合開始剤としては、懸濁重合の場合、例えばアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物等の油性開始剤が使用され、乳化重合の場合は、例えば過酸化水素水、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩等の水溶性開始剤が使用される。また、過酸化化合物系開始剤は適当な還元剤と組合せてレドックス系低温開始剤として用いることができる。この他に γ -線、加速電子線のようなイオン化放射線や紫外線と各種増感剤との組み合わせを用いることもできる。重合開始剤は単量体量100重量部当たり0.5乃至10重量部の量で用いるのがよい。重合は通常、窒素等の不活性雰囲気中で、温度50~100℃で2~12時間程度行うのがよい。

【0044】コア粒子の製造を、不均一溶液重合によって行うこともできる。この重合法では、単量体は溶解するが、生成重合体は溶解しないような溶媒を使用し、溶

媒中に単量体を溶解し、重合開始剤の存在下に重合を行う。この場合には、重合の進行につれて、生成ポリマーの粒成長を生じ、所望のコア粒子が得られる。

【0045】コア粒子の粒度の調節を、シード重合により行うこともできる。例えば、乳化重合で得られた樹脂粒子を、水性媒体に分散させて、単量体と開始剤を添加して、シード粒子表面での重合を行うことができる。

【0046】コア粒子表面に、カルボキシル基や水酸基その他の極性基を有するシェルを形成するためには、次のような手段が採用される。

【0047】(1) ケン化法

アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、または酢酸ビニルが少なくとも最外殻に存在すれば、粒子を水中重合(乳化重合、シード重合、懸濁重合)した後、水酸化ナトリウムのような強アルカリの存在下で加熱し、エステルを加水分解、すなわちケン化することによって、容易に粒子最表面にカルボキシル基や水酸基を導入することができる。可塑剤と非相溶の物質層の厚みを最小に抑えることができるため、ゲル物性への影響が最小に抑えられる。

【0048】(2) 乳化およびシード重合法

通常的水中重合では、アクリル酸やメタクリル酸のような水溶性のモノマーを重合し、粒子に導入することは困難である。アニオン性モノマーであれば酸性に、カチオン性モノマーであればアルカリ性にしておくことで、またこれらモノマーに対する非溶媒を添加することで、モノマーの水溶解性を落とし、粒子表面に固定し、重合を行わせることが可能である。また、モノマーのフィードを工夫すること、即ち重合の途中で極性モノマーを、必要により開始剤と共に、一段或いは多段に重合系中に添加することにより、最外層を極性モノマーリッチにすることも可能である。乳化重合では、極性モノマーは最外殻に疎水性モノマーは内部に集まる傾向があるので、コア/シェル構造に制御することも比較的簡単である。重合条件は既に述べた条件でよい。

【0049】(3) 水溶性ポリマーを用いたソープフリー乳化重合

別に、ソープフリー重合でなくとも、保護コロイドとして水溶性ポリマーを用いれば、粒子表面はこれに付着した水溶性ポリマーの極性成分で覆われる。

【0050】(4) 水溶性ポリマーと粒子のブレンド
水中重合で粒子を形成した後、単純に水溶性ポリマーをブレンドし、乾燥させて表面に極性成分が付着した粒子を製造する。

【0051】[プラスチック組成物] 本発明のプラスチック組成物は、アクリル系樹脂用可塑剤とこの可塑剤中に分散した表面極性化アクリル系樹脂粒子とから成る。可塑剤としては、フタル酸等の芳香族二塩基酸乃至多塩基酸のエステル類；脂肪族二塩基酸乃至多塩基酸のエステル類；リン酸エステル類；ヒドロキシ多価カルボン酸

エステル；脂肪酸エステル；多価アルコールエステル；
或いはエポキシ化油等の内、アクリル樹脂に適したものが使用される。

【0052】好適な可塑剤は、可塑剤中に60重量%以上の量で含有される主用可塑剤の分子量が220乃至420で、しかも溶解度指数（SP値）が7.9乃至10.0の範囲にある。可塑剤を構成する芳香族酸としては、フタル酸が挙げられ、脂肪族カルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸或いはセバシン酸等が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸が挙げられる。エステル中のアルキル基としては、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキル基が使用され、上記分子量を満足する範囲では、イソデシル基、オクチル基（エチルヘキシル基）等の高級アルキル基や、ベンジル基やクレシル基等のアラールキル基を有するものも使用される。

【0053】具体的にはフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、クエン酸アセチルトリブチル、ブチルフタリルグリコレート、アジピン酸ジオクチル等が好適な可塑剤である。

【0054】アクリル系樹脂粒子と可塑剤との重量比は、塗布成形時に十分な流動性が得られ、ゲル化時には十分な物性が得られるようなものであり、一般的に言って、2：1乃至5：6、特に5：3乃至1：1の範囲にあるのがよい。このプラスチックには、それ自体公知の樹脂配合剤、例えば、充填剤、着色剤、熱安定剤、発泡剤、架橋剤、酸化防止剤、増粘剤、減粘剤、酸素吸収剤等をそれ自体公知の処方に従って配合することができる。

【0055】〔用途〕本発明のアクリル系樹脂プラスチック組成物は、優れたポットライフを有し且つゲル化性能にも優れていることから、PVCプラスチックが従来広く使用されている各種用途、例えばバックリング乃至ガasket、内装品、玩具、日用品、雑貨、各種コーティング、各種バックリング、フィルム乃至シート等の成形乃至コーティングに広く使用できる。

【0056】成形には、スラッシュ成形、回転成形、注型、浸漬成形等の手段を用いることができ、またコーティングには、スプレッド法、デッピング法、スピンコート法、グラビアコート法、スプレー塗布法、スクリーンコート法等が採用される。本発明のアクリル系樹脂プラスチックは、特に各種容器や容器蓋の密封用ガasket乃至ライナー等をノズルライニングするのに特に有用である。

【0057】本発明のアクリル系樹脂プラスチック組成物は、一般に室温で0.4乃至1000ポイズの粘度を有することが、塗布、成形時の作業性の点で好ましく、一方ゲル化時の硬度は、用途によっても相違するが、前述した密封用ガasket乃至ライナー等の用途には、15乃至75の硬度（JIS-A）を有するのがよい。プラスチックの硬化は、100乃至230℃の温度に加熱することにより容易に行うことができる。

【0058】

〔実施例〕本発明を次の例で更に説明する。例中の略号は下記表2の通りである。

【0059】

〔表2〕

略号の説明

ポリマー及びモノマー成分の略号		MAA-Mg	メタクリル酸のマグネシウム塩
PMMA	ポリメタクリル酸メチル	AA-Na	アクリル酸のナトリウム塩
MMA	メタクリル酸メチル	AA-Ca	アクリル酸のカルシウム塩
EMA	メタクリル酸エチル	可塑剤の略号	
BMA	メタクリル酸ブチル		
EA	アクリル酸エチル	DOP	フタル酸2エチルヘキシル
BA	アクリル酸ブチル	DOA	アジピン酸ジオクチル
EHA	アクリル酸エチルヘキシル	DOS	セバシン酸ジオクチル
ST	スチレン	ATBC	クエン酸アセチルトリブチル
VA	酢酸ビニル	ATEC	クエン酸アセチルトリエチル
AA	アクリル酸		エポキシ化大豆油
MAA	メタクリル酸	ESO	フタル酸エチル
HEA	アクリル酸ヒドロキシエチル	DEP	フタル酸ブチル
HEMA	メタクリル酸ヒドロキシエチル	DBP	フタル酸イソデシル
BAAM	N・ブトキシメチルアクリルアミド	DIDP	フタル酸ブチルベンジル
DVB	ジビニルベンゼン	BBP	エチルフタリルエチルグリコレート
EGMMA	エチレングリコールジメタクリレート	EPEG	ブチルフタリルブチルグリコレート
MAAM	N・メチロールアクリルアミド	BPG	
GMA	グリシジルメタクリレート	その他	
MAA-Na	メタクリル酸のナトリウム塩	KBr	臭化カリウム
MAA-K	メタクリル酸のカリウム塩		
MAA-Ca	メタクリル酸のカルシウム塩		

【0060】[実施例1]

シード粒子の調製

攪拌機及び冷却管を装備した反応容器に、蒸留水840g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(乳化剤)0.28g、ペルオキシ二硫酸カリウム(開始剤)0.12g、及びメタクリル酸メチルモノマー(MMA)60gを仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃で1時間保持した後、MMA540g(A)の1/6量とともに、蒸留水54g、乳化剤2.4g、開始剤1.2g、及び炭酸水素ナトリウム0.54gの混合物(B)の1/6量を添加し、反応を継続した。第1の添加後20分毎にA及びBの1/6量ずつを添加することを繰り返し、最終添加後、更に1時間80℃に保持して反応を完結させた。冷却後、濾布を通して濾過することにより、固形分39%の分散液(C)が得られた。分散液(C)をシードとし、以後、シード重合を行い分散体粒子の粒径調整を行った。

【0061】シード重合1

攪拌機及び冷却管を装備した反応容器に、蒸留水1000g、分散液(C)の59g、MMA23gを仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した。80℃に到達後、0.2g/20g蒸留水の開始剤水溶液を添加し反応を開始した。開始剤添加の20分後にMMA45gの第1回目モノマー添加を行い、10分間でモノマーを重合体粒子に吸収させ、更に、蒸留水51g、乳化剤0.75g、

開始剤1.5g、及び炭酸水素ナトリウム0.75gの混合物(D)の1/15量を添加し、20分間保持した。第2回目のモノマー添加以降は、n回目の添加に対し、MMA45×2(n-1)g、混合物(D)の2(n-1)/15量の添加を、それぞれ、第1回目の添加法に倣って行った。第4回目の添加後1時間で、0.20g/20g蒸留水の開始剤水溶液を加え、さらに、2時間保持して反応を完結させた。この一連の操作により、固形分39%のPMMA分散液(E)が得られた。

【0062】シード重合2

分散液(C)の代わりに分散液(E)を用い、乳化剤0.75gの代わりに乳化剤0.30gを用いて、シード重合1と同様の操作を行い、PMMA分散粒子の粒径調整を行った。この操作によって、固形分39%、粒径2μmのPMMA分散液(F)が得られた。

【0063】コア/シェル粒子の調製

攪拌機及び冷却管を装備した反応容器に分散液(F)の1200g及び水酸化ナトリウム18.7gを仕込み、攪拌しながら95℃に昇温した。95℃で5時間保持し、PMMA粒子表面の加水分解を行い、粒子表面層にカルボン酸成分を導入した分散液(G)を得た。分散液(G)の半量、600gに7%塩酸水溶液120gを添加し、過剰の水酸化ナトリウムを中和すると同時に、粒子表面のカルボン酸のナトリウム塩を酸型に置換した。得られた分散液を吸引濾過し、濾取した固形物を水洗し

て、80℃の熱風循環式オープン中で10時間保持した後、更に、80℃の減圧乾燥器中に2昼夜保持し、水分を完全に蒸発させた。部分凝集した固形物を回転式ボールミルで8時間かけて粉碎し、メッシュNo. 32の篩を通して、MMA成分をコア、MAA成分をシェルとした微細粒子粉末(H)200gを得た。

【0064】プラスチックの調製

乳鉢に粉末(H)の40g及び可塑剤BPBGの36gを秤取り、乳棒でこねて均一なペースト状物(I)を作製した。減圧乾燥器中で脱泡し、ペースト状物(I)70gを透明なサンプル瓶に入れ、25℃で保存した。

【0065】ポットライフの評価

ポットライフの評価は粘度測定 of データをもとに行った。粘度測定はB形粘度計を用い、No. 4ローター、6回転、25℃の条件で実施した。粘度値が1000ポイズを超えた時点での保存日数をポットライフの目安とした。実用的に有用なプラスチックを製造するためには、ここでのポットライフが20日以上であることが好ましい。粘度測定は4週間まで実施し、4週間後にもま*

* だ粘度が1000ポイズに達しないものは、ポットライフとして>28と表示した。評価結果は他の実施例及び比較例の結果とともに表3にまとめて記載した。

【0066】ゲル化性能の評価

ポットライフが十分に長く、長期間安定して使用できるプラスチックが有用であるとともに、短時間の熱処理によって、柔軟で強靱なゲル状物を形成できるというゲル化性能もプラスチックの有用性の観点から非常に重要である。ポットライフとゲル化性能のバランスがとれて初めて、優れたプラスチックと云うことができる。

【0067】ゲル化性能の評価は、アルミバンにペースト状物(I)を5gとり、150℃-5分の条件で熱処理したときの性状で判断した。柔軟で強靱なシートとなった場合を○、柔軟シートであるが強度が若干劣る場合を△、蟬状の脆い固形物であったり、その他柔軟なシートとならなかった場合を×で表示した。尚、評価結果は表3にまとめて記載した。

【0068】

【表3】

実施例1～5、実施例1a～5a、及び比較例1～5のポットライフ及びゲル化性能に関する評価結果

実施例 No. 比較例 No.	樹脂粒子の構成 コア部 シェル部		可塑剤	ポットライフ 日 数	ゲル化性能
実施例1	MMA	MAA	BPBG	>28	○
実施例2	MMA	MAA	ATBC	>28	○
実施例3	MMA	MAA	DEP	20	○
実施例4	MMA	MAA	DBP	>28	○
実施例5	MMA	MAA	BBP	>28	○
比較例1	MMA	コアと同じ	BPBG	2	○
比較例2	MMA	コアと同じ	ATBC	<1	○
比較例3	MMA	コアと同じ	DEP	<1	○
比較例4	MMA	コアと同じ	DBP	2	○
比較例5	MMA	コアと同じ	BBP	2	○
実施例1a	MMA	MAA-Na	BPBG	>28	○
実施例2a	MMA	MAA-Na	ATBC	>28	○
実施例3a	MMA	MAA-Na	DEP	23	○
実施例4a	MMA	MAA-Na	DBP	>28	○
実施例5a	MMA	MAA-Na	BBP	>28	○

【0069】[実施例2～5] 実施例1の粉末(H)450gを用い、可塑剤としてATBC、DEP、DBP、

及びBBPのそれぞれ36gと組み合わせ、実施例1と同じ方法で実施例2～5のペースト状物を調整した。実施例2～5に対するポットライフ及びゲル化性能の評価結果も表3に記載した。

【0070】[比較例1～5] 実施例1で調整した分散液(F)600gを用い、アルカリ加水分解を行うことなく、乾燥粉末220gを調整した。ここで調整した乾燥粉末40gと、実施例1～5に対応した可塑剤36gとの組み合わせで、それぞれ、比較例1～5のペースト状物を調整し、ポットライフ及びゲル化性能の評価を行

った。結果は表3に記載してある。
【0071】[実施例1a～5a] 実施例1の分散液(G)600gを用い、塩酸による中和を行うことなしに乾燥することで、MMA成分をコア、MAAのナトリウム塩成分をシェルとしたコア/シェル粒子粉末230gを調整した。ここで調整したコア/シェル粒子粉末40gと、実施例1～5及び比較例1～5に対応した可塑剤36gとの組み合わせで、実施例1a～5aのペースト状物を調整した。尚、ポットライフ及びゲル化性能の

評価結果は表3に記載した。

【0072】以上の実施例では、MMA単独重合体へのアルカリ加水分解によるカルボン酸及びカルボン酸塩からなるシェル部の導入法、また、ポットライフの延長効果及びゲル化性能とのバランスについての検討結果を示した。以下の実施例6～12及び比較例6～12では、実施例1～5、比較例1～5と同様な検討を共重合体に対し実施した。

【0073】[実施例6～12、比較例6～12] 実施例6～12では、実施例1の重合方法で、MMAの代わりに(メタ)アクリル酸エステルを主体としたモノマー混合物を用いて調整したアクリル系共重合体粒子を使用し、アルカリ加水分解でコア/シェル化した粒子粉末と可塑剤を10:9の比で混合、ペースト化した場合の、ポットライフとゲル化性能の検討結果について説明する。共重合体粒子の組成や用いた可塑剤の種類、及び評価結果については、表4にまとめて記載した。

【0074】

【表4】

実施例6～12、比較例6～12、X-1、X-2、Y-1、Y-2の
ポットライフ及びゲル化性能の評価結果

実施例 No. 比較例 No.	共重合体粒子の構成 共重合体組成	シェルの 有無	可塑剤	ポットライフ 日 数	ゲル化性能
実施例 6	MMA80/BA20	有	DOA	>28	○
実施例 7	MMA70/BMA30	有	DOP	>28	○
実施例 8	MMA80/ST20	有	BBP	19	○
実施例 9	MMA70/VA30	有	BPBG	22	○
実施例10	MMA50/EMA30/ST20	有	DBP	20	○
実施例11	MMA95/GMA5	有	BPBG	>28	○
実施例12	MMA95/HEMA5	有	ATBC	>28	○
比較例 6	MMA80/BA20	無	DOA	7	○
比較例 7	MMA70/BMA30	無	DOP	9	○
比較例 8	MMA80/ST20	無	BBP	<1	○
比較例 9	MMA70/VA30	無	BPBG	<1	○
比較例10	MMA50/EMA30/ST20	無	DBP	<1	○
比較例11	MMA95/GMA5	無	BPBG	3	○
比較例12	MMA95/HEMA5	無	ATBC	3	○
比較例 X-1	MMA40/ST80	有	BBP	5	△
比較例 X-2	MMA40/ST60	無	BBP	<1	△
比較例 Y-1	MMA30/VA70	有	BPBG	4	△
比較例 Y-2	MMA30/VA70	無	BPBG	<1	△

【0075】比較例6～12は、それぞれ、実施例6～12に対応したシェルのない場合の検討結果を示すものであり、表4に結果の詳細を記載した。

【0076】〔比較例X-1、X-2、Y-1、Y-2〕比較例X-1、X-2、Y-1、Y-2は、(メタ)アクリル酸エステルを主体としない共重合体粒子を用いた場合についての検討例である。結果の詳細については、表4にまとめて記載した。

【0077】可塑剤と相溶性のある(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーを主体としたコア部と、ほとんど全ての可塑剤と非相溶性である酸基及びその塩の基を有する成分を主体として構成されたシェル部からなる樹脂粒子を用い、ポットライフとゲル化性能のバランスのとれたプラスチックを提供しようとするわけであるから、樹脂分に占める酸成分の量は非常に重要な因子である。樹

脂分に占める酸成分の量が少なければ、使用に耐えないほどポットライフが短くなり、酸成分の量が多くなれば、可塑剤と相溶し難くなるわけであるから、ゲル化性能が悪化し、更には、ゲル化不可能となる。

【0078】以下の実施例及び比較例により、ポットライフとゲル化性能のバランスのとれたプラスチックを提供するために最適な酸成分の量についての説明を行う。

【0079】〔実施例13～18、比較例13～18〕実施例1の方法に従って、粒子径の異なるMMA/EGMMA共重合体(MMA/EGMMA=98/12)粒子分散液を調整した。これらの分散粒子の粒子径は、マイクロトラックによる粒子径測定で、それぞれ、0.6μm、1.3μm、及び2.0μmであることがわかった。これら3種のMMA/EGMMA共重合体分散液の各々に対して、4種の異なったアルカリ加水分解条件で

ケン化を行い、粒子表層への導入カルボン酸量を種々調整した粒子分散液を調整した。得られた分散液を希塩酸水溶液で中和し、更に、塩酸酸性として粒子を沈降させてから固形物を濾取し、塩酸酸性のまま水洗せずに乾燥させた。得られた部分凝集体を回転式ボールミルで粉碎して、粒子径及びカルボン酸量の異なった12種類の微粒子粉末を作製した。各々の微粒子粉末と、BPBPを10:9の量比で混合して、ペースト状物を調整し、ポットライフ及びゲル化性能を評価した。微粒子粉末の明細、及び評価結果は表5にまとめて記載した。尚、加水分解条件は、反応温度、時間、及びアルカリ量で調整し、表5中の条件1→4順で加水分解がより進行するように調整した。

【0080】カルボン酸量の定量

*

実施例13～18、比較例13～18のポットライフ及びゲル化性能の評価結果

実施例 No. 比較例 No.	粒子径 μm	加水分解 条件	カルボン酸量 ミリモル/樹脂100g	ポット ライフ	ゲル化 性能	カルボン酸量×粒径 BF
比較例13	2.0	1	1.0	7	○	2.0
実施例13	2.0	2	3.5	>28	○	7.0
実施例14	2.0	3	6.7	>28	○	13.4
比較例14	2.0	4	10.6	>28	×	21.2
比較例15	1.3	1	1.4	4	○	1.8
実施例15	1.3	2	5.6	23	○	7.3
実施例16	1.3	3	11.2	>28	○	14.5
比較例16	1.3	4	15.8	>28	×	20.5
比較例17	0.6	1	3.5	<1	○	2.1
実施例17	0.6	2	13.5	20	○	8.1
実施例18	0.6	3	22.0	>28	△	13.2
比較例18	0.6	4	33.5	>28	×	20.1

【0082】表5の結果から、プラスチックのポットライフ及びゲル化性能のバランスをとるために必要なカルボン酸量の範囲は、粒子径に大きく依存していることがわかった。粒子径が小さくなるほど、ポットライフとゲル化性能のバランスをとるために、カルボン酸成分を多く導入する必要があることがわかった。導入カルボン酸量だけで、ポットライフとゲル化性能に優れたプラスチックを与える樹脂粒子の条件を規定することは困難であった。

【0083】種々検討した結果、樹脂100g当たりのカルボン酸ミリモル数に粒子径(μm数)を乗じた値を用いることで、粒子径とは無関係に、ポットライフとゲ

* 樹脂分に対するカルボン酸量の決定は、IR測定によって行った。通常のIR測定では、樹脂分に対するカルボン酸量が少ない場合、MMA成分の吸収が大きく表れ、カルボン酸の定量精度が著しく損なわれるため、拡散反射法によってカルボン酸の定量を行った。拡散反射法を用いることで、粒子の表層近傍の情報を選択的に取り出すことができ、粒子の中央部の吸収に阻害されことなく、粒子表層の微量なカルボン酸量を定量することができた。KBr粉末と樹脂粉末を95:5の比率で混合し、IR測定を行った。カルボン酸量は樹脂100g当たりのカルボン酸成分のミリモル数で表示した。

【0081】

【表5】

ル化性能のバランスのとれたプラスチックを提供するために有用な樹脂粒子の条件が規定できることを見いだした。樹脂100g当たりのカルボン酸ミリモル数に粒子径(μm数)を乗じた値をBFと表示すると、ポットライフ及びゲル化性能に優れたプラスチックを得るためには、樹脂粒子のBFを、好ましくは2<BF<200の範囲、より好ましくは、7<BF<150の範囲に調整することが非常によい結果を与える。

【0084】〔比較例19～22〕実施例1の重合方法に従って、4種類のMAA含有量でMMA-MAA共重合体粒子分散液を調整し、重合段階での粒子へのカルボン酸成分の導入を試みた。調整したMMA-MAA共重

合体粒子粉末とBPBGを10:9の比で混合し、比較例19~22のプラスチゾルペーストを作製した。比較例19ではMMA/MAA=98/2、比較例20ではMMA/MAA=94/4、比較例21ではMMA/MAA=90/10、比較例22ではMMA/MAA=80/20の共重合組成の樹脂粒子を用いた。ポットライフ及びゲル化性能の評価結果を表6に示すが、いずれの場合も、ポットライフとゲル化性能のバランスのとれたプラスチゾルは得られなかった。

【0085】KBrと樹脂粉末の混合物を固めて測定す*10 【表6】

比較例19~22のポットライフ及びゲル化性能の評価結果

比較例 No.	樹脂組成 MMA/MAA	ポットライフ 日数	ゲル化性能
比較例19	98/2	2	○
比較例20	94/6	5	○
比較例21	90/10	15	△
比較例22	80/20	25	×

【0087】[実施例19] 実施例1に示した重合方法におけるシード重合2の第4回目のモノマー添加前までと全く同じ手順及び材料組成で樹脂粒子を調整した。第4回目のモノマーの添加手順及び組成を変更することでコア/シェル粒子の調整を試みた。まず、MMA180gと、モノマー量に見合った開始剤及び乳化剤等の混合液を順次添加し、重合を継続後、MMAとMAAのモノマー混合物の最終添加を行った。添加の手順としては、モノマー混合物60gの添加、開始剤及び乳化剤等の混合液の添加を3回繰り返す、MMA/MAA比を順次9/1、8/2、7/3と変更していった。得られた分散液を塩酸性としてから固形物を濾取し、以後、実施例1に従って、乾燥粉末を調整した。

【0088】得られた粉末のIR測定を実施したところ、常法によるデータと拡散反射法によるデータに明らかな相違が見いだされた。拡散反射法によるカルボン酸/カルボン酸エステルの吸収強度が、常法による吸収強度比に比べ明らかに大きく、コア/シェル粒子であることが確認された。尚、IRの拡散反射法による測定データと粒子径測定から、BF値は75であった。

【0089】乾燥粉末100部にBPBG90部を組み合わせ、プラスチゾルペーストを調整し、ポットライフ及びゲル化性能を評価した。結果、ポットライフは4週間以上であり、150℃-5分の熱処理で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0090】[実施例20] MMA/AA (=96/4)のモノマー混合物100重量部を乳化及びシード重合し、粒子径1.0μmの分散液を調整した。この分散

* 通常のIR測定と、拡散反射によるIR測定の両方を比較例19~22の樹脂粉末に対し実施したところ、両者のカルボン酸エステルの吸収とカルボン酸の吸収の強度比に有意差を見いだすことができなかった。すなわち、通常のIR測定でわかる粒子全体の組成と、拡散反射法でわかる粒子表層の組成が同一であることから、比較例19~22の粒子は均一組成であり、コア/シェル構造をとっていないことがわかった。

【0086】

液にポリアクリル酸(Aldrich社、重量平均分子量5000)2重量部を水溶液の形で添加し、均一に混合した上で噴霧乾燥を行うことによって、二次粒子径10μmの乾燥粉末を調整した。乾燥粉末100重量部とATBC80部を混合し、ペースト状に調整した後、ポットライフ及びゲル化性能を評価した。結果、ポットライフは4週間以上であり、180℃-3分の熱処理で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。尚、JIS-A硬度は65であった。

【0091】[実施例21] MMA/AA (=96/4)のモノマー混合物100重量部を乳化及びシード重合し、粒子径1.0μmの分散液を調整した。この分散液にポリビニルアルコール(Aldrich社、重量平均分子量16,000、98%ケン化物)2重量部を水溶液の形で添加し、均一に混合した上で噴霧乾燥を行うことによって、二次粒子径10μmの乾燥粉末を調整した。乾燥粉末100重量部とBPBG80部を混合し、ペースト状に調整した後、ポットライフ及びゲル化性能を評価したところ、ポットライフは4週間以上であり、200℃-2分の熱処理条件で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。尚、JIS-A硬度は60であった。

【0092】[実施例22] MMA/AA (=96/4)のモノマー混合物100重量部を乳化及びシード重合し、粒子径1.0μmの分散液を調整した。この分散液にポリエチレングリコール(Aldrich社、重量平均分子量10,000)2重量部を水溶液の形で添加し、均一混合した上で噴霧乾燥を行うことによって、二次粒子径12μmの乾燥粉末を調整した。乾燥粉末100重量

部とATBC90部を混合し、ペースト状に調整した後、ポットライフ及びゲル化性能を評価したところ、ポットライフは4週間以上であり、130℃-5分の熱処理条件で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。尚、JIS-A硬度は40であった。

【0093】[実施例23] 日本ゼオン(株)製PMM A粒子粉末R20(分子量30万、粒子径1.0μm)を水中分散し、アルカリ加水分解を行って、最終的にBF値50の粒子粉末を調整した。粉末100部と可塑剤ATBC80部を混合し、プラスチゾルペーストを調整し、ポットライフ及びゲル化性能の評価を行った。ポットライフは21日であり、200℃-2分の熱処理によって柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0094】[実施例24] 日本ゼオン(株)製PMM A粒子粉末F320(分子量200万、粒子径1.5μm)を水中に分散し、アルカリ加水分解を行って、最終的にBF値32の粒子粉末を調整した。粉末100部と可塑剤ATBC80部を混合し、プラスチゾルペーストを調整し、ポットライフ及びゲル化性能の評価を行った。ポットライフは25日であり、150℃-5分の熱処理によって柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0095】[比較例23] 日本ゼオン(株)製PMM A粒子粉末R103(分子量200万、粒子径30μm)を水中分散し、アルカリ加水分解を行って、最終的にBF値90の粒子粉末を調整した。粉末100部と可塑剤ATBC80部を混合し、ペースト状物を調整し、ポットライフ及びゲル化性能の評価を行った。ポットライフは4週間以上あったが、種々、熱処理条件を変化させても、柔軟性及び強靱性を有した有用なゲル状物が得られなかった。

【0096】[実施例25] 実施例24の粉末80部と比較例23の粉末20部、及びATBC80部を混合し、ペースト状物を調整したところ、ポットライフは4週間以上あり、130℃-5分の熱処理条件で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0097】[実施例26] 実施例1と同様にして調整した粉末100部に対し、ATBC(SP:9.4、分子量:402)50部及びDIDP(SP:7.2、分子量:447)30部を組み合わせペースト化した。ポットライフは4週間以上あり、150℃-5分の熱処理条件で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0098】[比較例24] 実施例1と同様にして調整した粉末100部に対し、DIDP80部を組み合わせ

ペースト化した。ポットライフは4週間以上であったが、種々熱処理条件を変更しても有用なゲル状物は得られなかった。

【0099】[比較例25] 実施例1と同様にして調整した粉末100部に対し、ATBC25部とDIDP25部を組み合わせペースト化した。ポットライフは4週間以上であったが、種々熱処理条件を変更しても有用なゲル状物は得られなかった。

【0100】[実施例27] 実施例1と同様にして調整した粉末100部に対し、ATBC60部とESO(分子量:約1000)20部を組み合わせペースト化した。ポットライフは4週間以上あり、180℃-5分の熱処理条件で柔軟で強靱なゲル状物が得られた。

【0101】

【発明の効果】本発明では、可塑剤中に分散させるアクリル系樹脂粒子として、(メタ)アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアと、酸基、その塩の基、水酸基及びエーテル基から成る群より選ばれた極性基含有モノマー単位を有する樹脂成分のシェルとから成るアクリル系樹脂の粒子を用いることにより、プラスチゾルのポットライフを延長させ、ゲル化性能をも向上させることができる。

【0102】本発明において、このアクリル系樹脂において、(メタ)アクリル酸エステル単位を主体とする樹脂成分のコアは、加熱時に可塑剤と相溶して良好なゲル化性能を与え、一方、極性基含有モノマー単位を含有する樹脂成分のシェルは、室温での保存時においてアクリル系樹脂と可塑剤とが相溶するのを防止して、ポットライフを延長せしめることができる。

【0103】このアクリル系樹脂プラスチゾルは、塩化ビニルのホモポリマーやコポリマーのプラスチゾルに匹敵する諸性能が得られる。加えて、焼却に際して、塩化水素の大気中への放出や、ダイオキシンの発生を防止し、環境上大きな利点が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラスチゾルに用いるアクリル系樹脂粒子の構造を説明するための説明図である。

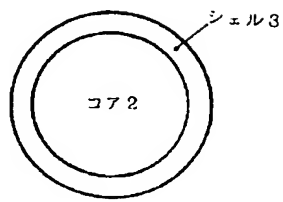
【図2】アクリル系樹脂プラスチゾルの経過日数と粘度の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 アクリル系樹脂粒子
- 2 アクリル系樹脂のコア
- 3 極性基含有樹脂のシェル

【図1】

アクリル系樹脂粒子！



【図2】

